# Beiträge zur Kenntnis des γ-Pyrons.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II
der Universität Bern

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

vorgelegt von

**Anton Muheim**
aus Altdorf (Kt. Uri).

Bern
Buchdruckerei Hans Schenk
1932

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. J. Tambor angenommen.

*Bern*, 21. Mai 1931.

Der Dekan:
**Prof. Kohlschütter.**

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen
lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544718_0066

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Universität Bern ausgeführt.

---

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Jos. Tambor,

für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung der Arbeit zu teil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Die vom o-Oxyacetophenon sich ableitenden $\gamma$-Pyronderivate sind relatif wenig studiert, weil dieses o-Oxyketon nicht leicht zugänglich war. Es dürfte vielleicht von Interesse sein, daran zu erinnern, nach welchen Methoden das o-Oxyacetophenon gewonnen werden kann.

Das o-Oxyacetophenon wurde von Tahara[1]) schon im Jahre 1892 künstlich dargestellt. In der Natur aber fanden es Paul und Cownley[2]) erst im Jahre 1898, als sie das Holz und die Rinde von „Chione glabra", eines zur Familie der „Rubiaceae" gehörigen Baumes, der Wasserdampfdestillation unterwarfen. „Chione glabra" kommt fast ausschliesslich in Westindien vor und heisst wegen des aromatischen Geruches seiner Blüte auf der westindischen Insel Grenada „Violette", auf Puerto Rico dagegen „Palo blanco". Das Holz und noch viel mehr die Rinde dieses Baumes besitzen einen unangenehmen, fäkalartigen Geruch, der beim Liegen an der Luft langsam verschwindet.

Paul und Cownley[2]) hatten durch Wasserdampfdestillation aus der Rinde ein blassgelbes, ätherisches Oel in ca. 1,5%iger Ausbeute erhalten, das schwerer als Wasser ist und beim Abkühlen auf $-20^0$ zu einem Magma von nadelförmigen Kristallen erstarrt. Dunstan und Henry[3]) untersuchten dieses ätherische Oel, das in hohem Masse den Geruch der Rinde besitzt und konnten hauptsächlich einen flüssigen, bei niederer Temperatur kristallinisch erstarrenden Körper isolieren, der bei einem Drucke von 34 mm bei $160^0$ siedet.

Als Verunreinigungen dieses ätherischen Oeles glaubten sie o-Methoxyacetophenon und Spuren von stickstoffhaltigen Verbindungen feststellen zu können, doch wurden diese Nebenprodukte wegen der geringen Menge nicht näher untersucht.

---

[1]) B. **25** (1892) 1306.

[2]) Pharm. Journ. (London) **61** (1898) 51.

[3]) Journ. chem. Soc. **75** (1899) 66.

Dunstan und Henry untersuchten dieses Oel, dessen Analyse den Wert $C_8H_8O_2$ ergab und fanden, dass es in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Eine wässerige Lösung von Eisenchlorid erzeugte eine tiefrote Färbung, und Bromwasser gab einen gelben, kristallinischen Niederschlag, der sich in Alkalien leicht löste. Mit Kalihydrat geschmolzen, erhielten sie Salicylsäure und bei der Einwirkung von Salpetersäure Pikrinsäure.

Da auch das Oxim, wie das Phenylhydrazon, identisch waren mit dem Oxim und Phenylhydrazon des von Tahara[1]) im Jahre 1892 künstlich dargestellten o-Oxyacetophenons, so war die Konstitution dieses Körpers als o-Oxyacetophenon bewiesen.

Die künstliche Darstellung des o-Oxyacetophenons gelang Y. Tahara[1]) im Jahre 1892.

Er versetzte in einem Kolben molekulare Mengen Methyläthylsalicylat und Essigester mit der molekularen Menge metallischen Natriums und erwärmte, nachdem die Wasserstoffentwicklung nicht mehr stürmisch war, das Ganze auf dem Wasserbade 18 Stunden. Hierauf liess er abkühlen und behandelte die erkaltete, feste Masse mit Wasser, in welches der grösste Teil des gebildeten o-Methoxybenzoylessigesters in Lösung ging. Aus dieser alkalischen Lösung liess sich der Ester durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure als Oel abscheiden, welches, um Beimengungen von Acetessigester zu entfernen, zuerst für sich, dann in ätherischer Lösung mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt wurde. So gereinigt, wurde es in verdünnter Natronlauge aufgenommen und durch Ansäuern wieder ausgeschieden. Schliesslich trockneten sie das Oel im Vacuumexsiccator, wobei sie den o-Methoxybenzoylessigester als farbloses Oel, das nicht unzersetzt destilliert, erhielten.

Dieser o-Methoxybenzoylessigester wurde mit verdünnter Schwefelsäure durch 10-stündiges Kochen unter Rückfluss gespalten. Nach dem Erkalten wurde das Oel in Aether aufgenommen, mit Natronlauge gereinigt und destilliert, wobei das Spaltungsprodukt, das o-Methoxyacetophenon, als bräunlich gefärbtes Oel erhalten wurde, welches Tahara entmethylieren musste, um das o-Oxyacetophenon zu erhalten.

---

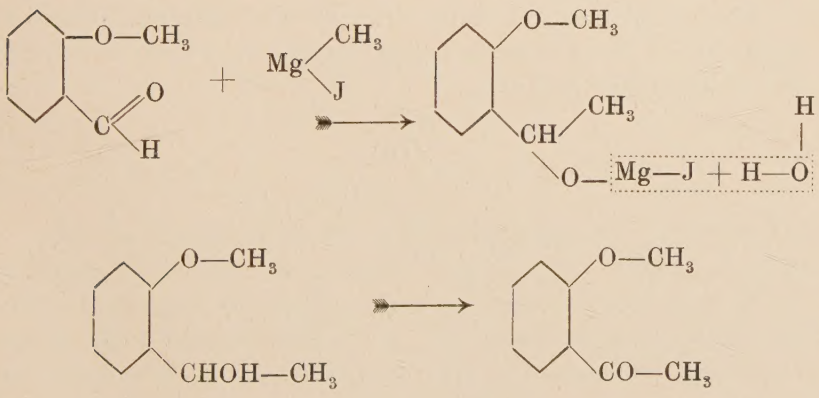
[1]) B. **25** (1892) 1306.

Er erhitzte das o-Methoxyacetophenon mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 130° während 6 Stunden und erhielt ein farbloses, stark fäkalartig riechendes Oel, das o-Oxyacetophenon.

Da aber damals das Methyläthylsalicylat als Ausgangsmaterial nicht leicht darzustellen, und die Ausbeute an o-Oxyacetophenon mangelhaft war, so versuchten Friedländer und Neudörfer[1]), das o-Oxyacetophenon auf folgende Weise zu erhalten.

Sie gingen von der o-Nitrophenylpropiolsäure aus, destillierten dieselbe mit Wasser und reduzierten das erhaltene o-Nitrophenylacetylen mit Zink und Salzsäure zum o-Amidophenylacetylen; dieses führten sie nach der Methode von C. Friedel und Balsohn[2]) in das o-Amidoacetophenon über, indem sie einen Gewichtsteil Amidophenylacetylen in der Kälte in 10 Gewichtsteile Schwefelsäure von der Konzentration 2 : 3 eintrugen. Das entstandene o-Amidoacetophenon liess sich leicht diazotieren und zum o-Oxyacetophenon verkochen.

Gleichwohl wurde diese Herstellungsweise verlassen, weil das Verfahren von August Klages[3]) gestattete, das o-Methoxyacetophenon in grösserer Menge darzustellen.

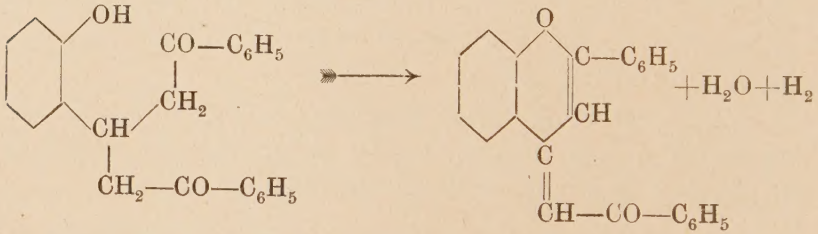



[1]) B. **30** (1897) 1080.
[2]) B. **14** (1881) 364.
[3]) B. **36** (1903) 3584, 3589.

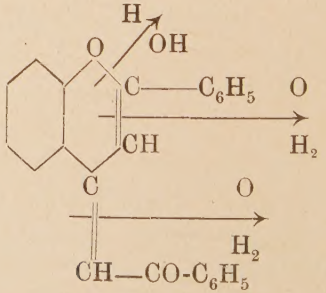
Anna Edelstein und St. v. Kostanecki[1]) verbesserten die Methode der Entalkylierung des o-Methoxyacetophenons, die bisher im Rohr mit konzentrierter Salzsäure bei 130°,[2]) oder im Rohr mit verdünnter Salzsäure bei 120° [3]) vorgenommen worden war, indem sie den Alkyläther durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure unter Rückflusskühlung entmethylierten.

Zu erwähnen wäre noch, dass Dilthey und Schumacher[4]) mit Aluminiumchlorid in Benzol das o-Methoxyacetophenon entalkylierten. Die Ausbeute war jedoch schlecht.

Schon vorher hatten Feuerstein und St. v. Kostanecki[5]) eine andere Darstellungsmethode gefunden, indem sie Salicylaldehyd bei Gegenwart von starker Natronlauge mit Acetophenon zu einem 1,5-Diketon, dem o-Oxybenzaldiacetophenon kondensierten. Diesen Körper erhitzten sie mit Salzsäure; es entstand das Phenacylidenflaven.



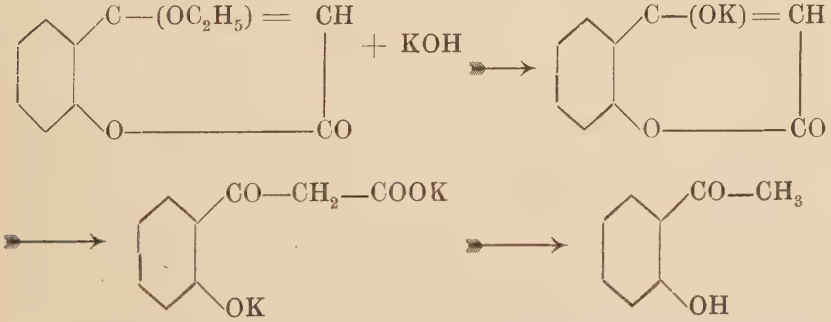

Dieses spaltet sich beim Erhitzen mit Natriumalkoholat in Acetophenon und Flavon, welch letzteres in o-Oxyacetophenon und Benzœsäure zerfiel.




[1]) B. **38** (1905) 1507.
[2]) B. **25** (1892) 1306.
[3]) B. **37** (1904) 2634.
[4]) Annalen **344**.339.
[5]) B. **31** (1898) 710.

Die Spaltung des Flavons[1]) lässt sich auch durch Kochen desselben mit 30%iger Kalilauge oder mit Natriumalkoholat bewerkstelligen.

Eine interessante Methode zur Darstellung des o-Oxyacetophenons und seiner Homologen stammt von Anschütz und Scholl[2]). Sie fanden, dass bei der Ketonspaltung der Benzotetronsäure o-Oxyacetophenon entsteht. Die Benzotetronsäure (β-Oxycumarin), wird aus dem Condensationsprodukte von Acetylsalicylsäurechlorid[3]) und Natriummalonsäureester, dem β-Oxycumarin-α-carbonsäureester, gewonnen. Behandelt man diesen mit 30%iger Kalilauge bei 115°, so ist das Hauptprodukt der Reaktion das Kalisalz des β-Oxycumarins; erhöht man aber die Temperatur auf 180°, so wird die Benzotetronsäure in o-Oxyacetophenon und Kaliumcarbonat aufgespalten; dabei gewinnt man das o-Oxyacetophenon in mehr als 80 %iger Ausbeute der berechneten Menge. Die Spaltung geht folgendermassen vor sich.




Für die Darstellung des o-Oxyacetophenons und der drei methylierten o-Oxyacetophenone nach diesem Verfahren ist es nicht nötig, erst die entsprechenden Benzotetronsäuren darzustellen. Man kann vielmehr von den Umsetzungsprodukten der acetylierten Salicylsäurechloride mit Natriummalonsäureestern, den α-Carboäthoxytetronsäuren, ausgehen.

---

[1]) Feuerstein und St. v. Kostanecki. B. **31** (1898). 1761,1762.
[2]) Annalen. **379** (1911) 335.
[3]) Annalen **367** (1909) 174.

Heute aber besitzen wir in dem Verfahren von Fries[1]), das in der Umlagerung von Phenylacetat mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid besteht, eine gute Darstellungsweise.

Während das Chinacetophenon und das dem o-Oxyacetophenon analog gebaute 1-Aceto-2-naphtol bei der Kondensation mit Aldehyden unter passenden Bedingungen sowohl Chalkone, wie auch Flavanonkörper lieferten, zeigte das o-Oxyacetophenon selbst gar keine Neigung, Flavanonkörper zu bilden.

Dies ist bedauerlich, denn gerade die Flavanonkörper haben in letzter Zeit ein ganz bedeutendes Interesse gewonnen.

Y. Asahina und M. Inubuse[2]) haben nämlich bewiesen, dass die Pflanzenstoffe Sakuranetin, Hesperetin und Naringenin nicht, wie Tutin[3]) glaubte, zu den Chalkonen, sondern zu den Flavanon-Derivaten gehören.

Diese irrige Ansicht von Tutin ist verständlich, weil er bei der erschöpfenden Methylierung des Eriodictyols (3′-4′-5-7-Tetraoxy-flavanon), des Homo-eriodictyols, (3′-Methoxy-4′-5-7-trioxy-flavanon), sowie des Hesperetins ein und denselben Körper, das 3-4-2′-4′-6′-Pentamethoxychalkon erhalten hatte. Asahina und Inubuse zeigen aber, dass bei energischer Methylierung der Dihydro-$\gamma$-Pyronring der Flavanonderivate unter Bildung von Chalkonen aufgespalten wird. Die gleiche Aufspaltung konnte ich ebenfalls bei der Methylierung des 3′-Oxy-4-methoxyflavanons[4]) beobachten. Auch bei der Acetylierung kann diese Spaltung eintreten, denn beim Acetylieren des Naringenins mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhielten Asahina und Inubuse ein Triacetylderivat, welches mit Eisenchlorid keine, bei der Reduktion mit Magnesium und Salzsäure dagegen eine rote Färbung gab. Bei der Acetylierung des Naringenins durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat aber erhielten sie ein Tetraacetat, das bei der Reduktion keine Färbung mehr gab.

---

[1]) B. **43** (1910) 215.
[2]) B. **61** (1928) 1514; 62 (1929) 3016.
[3]) Journ. chem. Soc. London. 97, 2054.
[4]) Diese Dissertation. p. 21.

Die Struktur des Hesperetins*) und des Sakuranetins+) wurde von Asahina und Inubuse[1]) schon früher aufgeklärt. Bei der Methylierung des Naringenins mit Diazomethan erhielten sie einen Dimethyläther, der sich identisch mit dem Sakuranetin-monomethyläther[0]) erwies. Es ist also damit bewiesen, dass auch das Naringenin ein Flavanonkörper ist und zwar das 5-7-4'-Trioxyflavanon.

Asahina und Inubuse erhielten bei der Reduktion des Hesperetins, Sakuranetins und Naringenins mittels Magnesium und Salzsäure einen roten Farbstoff; dagegen trat bei der Reduktion des Tetraacetylnaringenins, welches ein Chalkonkörper ist, keine Färbung auf. Sie stellten fest, dass die Bildung von roten Farbstoffen bei der Reduktion eine charakteristische Eigenschaft der Oxy- und Methoxyflavanone ist.[2]) Auch bei der Reduktion des Hesperidins und des Hesperetins mit Wasser und Natriumamalgam erhielten Asahina und Inubuse,[3]) nachdem sie die orangefarbene Lösung filtriert und mit Salzsäure versetzt hatten, einen Niederschlag, der sich in Alkohol mit prachtvoll rotvioletter Farbe löste. Sie untersuchten diese Farbstoffe und fanden, dass sie chlorhaltig und den Anthocyanidin-Salzen sehr ähnlich seien. Asahina und Inubuse versuchten nun, ein Flavonderivat durch Reduktion in eine Benzo-Pyryliumverbindung überzuführen, doch hatten Willstätter und Mallison[4]) bei der Reduktion des Apigenins mit Magnesium und Salzsäure höchstens eine orangefarbene Lösung erhalten. Jene aber erhielten bei der Reduktion des Apigenins in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam in der Wärme eine schmutzig-orangerote Lösung, aus der sich beim Ansäuern mit Salzsäure ein tiefroter Farbstoff abschied.

Dieser Farbstoff dürfte der Zusammensetzung nach ein dem Apigenin entsprechendes Cyanidin, das Apigenidenchlorid und wie analytische und spektrochemische Untersuchungen zeigten,

---

*) 3'-5-7-Trioxy-4'-methoxy-flavanon.

+) 5-4'-Dioxy-7-methoxy-flavanon.

[0]) Sakuranetin-monomethylaether = 5-Oxy-7-4'-dimethoxy-flavanon.

[1]) Journ. pharmac. Soc. Japan. Nr. 550 und 553.

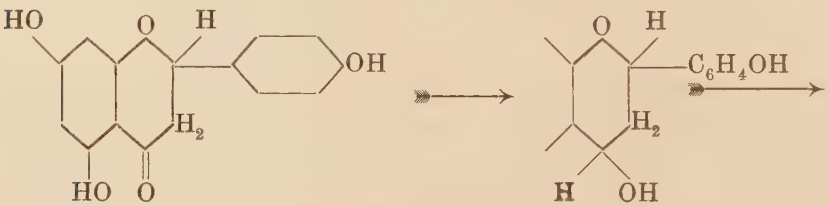
[2]) Journ. pharmac. Soc. Japan. 1928. 35.

[3]) B. 61 (1928) 1646.

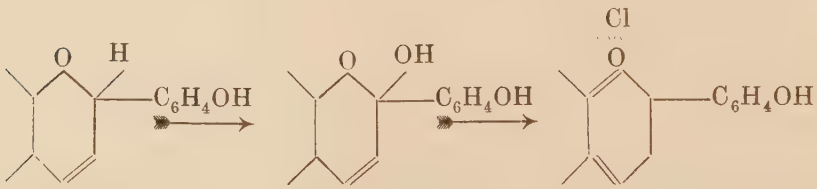
[4]) Sitzungsber. Preuss. Akad. Wis. 29 (1914) 775.

auch mit dem roten Farbstoff aus Naringenin*) identisch sein. Auch die Farbstoffe aus Sakuranetin und Hesperetin wird man in dieselbe Gruppe einzureihen haben.

Y. Asahina und M. Inubuse haben also aus dem Flavon Apigenin den gleichen Farbstoff erhalten wie aus dem um 2 Wasserstoffatome reicheren Naringenin**), dem Flavanon. Nach Bülow[1]) ist dies erklärlich, denn das 2-Phenyl-4-methyl-7-oxybenzo-pyran ist in feuchtem Zustande leicht oxydabel, und nachdem auch die Leukobase leicht in die Carbinolbase übergeht, lässt sich die Ueberführung des Flavanonderivates in das Flavyliumsalz durch folgendes Schema erklären:




Naringenin




Leukobase. Carbinolbase. Flavyliumsalz.

Nachdem Willstätter das Quercetin (Flavonolkörper) durch Reduktion mit Magnesium und Salzsäure in das Anthocyan der Rose überführte, anderseits aber eine Behandlung dieses Flavonolderivates mit Natriumamalgam keine Carbinolbase lieferte, die beim Ansäuren mit Salzsäure in den roten Farbstoff über-

*) Den Trimethyläther des Naringenins haben M. Breger und St. v. Kostanecki (B. 38. 932) synthetisch erhalten. (1-3-4'-Trimethoxyflavanon).

**) K.W. und M. Rosenmund, B. 61 (2612), 1928.

[1]) B. (1901) 1782 und 3889.

[2]) Ber. 61. 1646 (1928).

geht, so unterscheiden sich die drei Körperklassen: Flavanon, Flavon und Flavonol[1]) in Bezug auf das Verhalten gegen Reduktionsmittel scharf von einander.

Die Oxyflavonole werden nur durch Salzsäure und Magnesium, die Oxyflavone nur durch Natriumamalgam, und die Oxyflavanone durch saure und alkalische Reduktionsmittel in die roten Flavyliumsalze übergeführt.

Meine Aufgabe war es, die Produkte zu studieren, die das o-Oxyacetophenon mit Isovanillin liefern konnte.

## Darstellung des Phenylacetates.[2])

Das Phenylacetat kann durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phenol erhalten werden. Zweckmässiger ist die Methode von Franchimont, weil sie den Vorteil grösserer Einfachheit besitzt.

Mischt man bei gewöhnlicher Temperatur 100 gr. Phenol (1 Mol) und 100 gr Essigsäureanhydrid, so beobachtet man eine Temperaturerniedrigung bis gegen $10^0$ unter Null. Doch genügt es, diese Lösung mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu versetzen, damit die Temperatur sofort bis auf $60^0$ ansteigt. Um jedoch die Reaktion im Gang zu behalten, erwärmt man das Ganze noch ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade.

Sobald sich das Reaktionsgemisch abgekühlt hat, schüttelt man es mit Wasser, um Phenol und Essigsäure zu entfernen. Der Ester bildet die untere, leicht rötlich gefärbte Schicht und lässt sich im Scheidetrichter leicht trennen; man giesst ab und trocknet ihn, indem man ihn während 48 Stunden über wasserfreiem Chlorcalcium stehen lässt. Zum Schluss reinigt man den Ester durch fraktionierte Destillation, indem man den zwischen $193^0$ und $195^0$ übergehenden Anteil auffängt.

Ausbeute: 80% der Theorie.

---

[1]) Ber. **61**. 1646 (1928).

[2]) Paul Cardinaux, Condensation de l'acide benzilique avec la 2-oxy -acetophénone. Dissertation, Fribourg, 1916.

## Darstellung des o-Oxyacetophenons.[1])

Das o-Oxyacetophenon wurde durch Umlagerung von Phenylacetat mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid erhalten. Bei diesem Vorgang bilden sich zwei isomere Produkte: das o- und das p-Oxyacetophenon.

In einen Kolben von $1^1/_2$ Liter Inhalt gibt man 330 gr möglichst frisches, fein gepulvertes Aluminiumchlorid und 300 gr Phenylacetat. Es erfolgt sofort eine heftige Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. Man erhitzt nun das Reaktionsprodukt 3 bis 4 Stunden im Oelbade auf 130°-140°, lässt abkühlen und versetzt den Inhalt des Kolbens mit Eiswasser, indem man sorgfältig eine zu starke Temperatursteigerung verhütet. Sobald das Aluminiumchlorid zerstört ist, unterwirft man das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation.

Das o-Oxyacetophenon geht in Form von gelblichen, öligen Tröpfchen über. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert, indem man den bei 208-213° übergehenden Anteil auffängt.

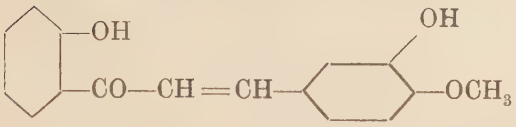
Der Siedepunkt des reinen o-Oxyacetophenons liegt unter 717 mm bei 213°.

Im Rückstand der Wasserdampfdestillation ist das p-Oxyacetophenon. Beim Abkühlen kristallisiert ein Teil in weissen, harten, breiten Nadeln aus, der grösste Teil aber ist ein Oel. Man löst dieses in verdünnter Natronlauge auf, kocht eine Stunde lang die alkalische Lösung mit Tierkohle und säuert das Filtrat an. Es scheiden sich wieder Nadeln ab, aber der grösste Teil ist ein schwarzer Kuchen, der solange in der angegebenen Weise behandelt wird, bis sich kein p-Oxyacetophenon mehr abscheidet.

---

[1]) Ber. 43, 215 (1910).

## 2'-3-Dioxy-4-methoxy-chalkon.




### I.

1,8 gr. Kaliumhydroxyd (3 Mol) werden in wenig Alkohol aufgelöst, die abgekühlte Lösung wird mit 1,5 gr. Isovanillin (1 Mol) versetzt und stark geschüttelt. Es entsteht ein gelber, halbfester Brei, der beim Erwärmen sich leicht auflöst. Die lauwarme Lösung wird nun mit 1,3 gr. (1 Mol) o-Oxyacetophenon versetzt und auf dem Asbestteller unter Rückflusskühlung $^3/_4$ Stunden lang gekocht. Die rotbraune Lösung lässt man abkühlen und säuert sie mit verdünnter, eisgekühlter Essigsäure an. Das Reaktionsprodukt, gelbe Nädelchen, wird unter Tierkohlezusatz aus Alkohol umkristallisiert. Es wird aus diesem Lösungsmittel in schönen, weichen, gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 152-153° erhalten.

Ausbeute: 1,2 gr. (35% der Theorie).

### II.

1,5 gr. Isovanillin und 1,3 gr. o-Oxyacetophenon werden mit 25 ccm 5%iger Kalilauge versetzt und 15 Minuten lang auf dem Asbestteller unter Rückflusskühlung gekocht; die Lösung wird rotgelb. Man lässt abkühlen, säuert mit eiskalter, verdünnter Essigsäure an, und ein feiner, rötlich-gelber Niederschlag scheidet sich ab, der nach einer Stunde schön flockig ist und sich leicht filtrieren lässt.

In Alkohol aufgelöst und mit Tierkohle gekocht, kristallisieren aus dem Filtrat goldgelbe Nadeln aus. Sie schmelzen bei 152°.

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure werden die Nadeln braunrot, die Lösung ist orange.

Ausbeute: 40% der Theorie.

III.

9 gr. Aetzkali (3 Mol) werden in 90 ccm Alkohol aufgelöst, und die lauwarme Lösung versetzt man mit 7,5 gr. (1 Mol) Isovanillin. Es scheidet sich sofort das Kalisalz des Isovanillins als Brei ab, der beim Erwärmen sich wieder auflöst. Man gibt dann 6,5 gr. (1 Mol) o-Oxyacetophenon hinzu und kocht die Komponenten auf dem Asbestteller unter Rückflusskühlung 3 Stunden lang. Nach dem Erkalten wird das mit Eis versetzte Reaktionsprodukt mit eisgekühlter, verdünnter Essigsäure angesäuert. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird in Alkohol aufgelöst, mit Tierkohle gekocht und erkalten gelassen. Es kristallisieren aus diesem Lösungsmittel sehr schöne, weiche, orangefarbene breite Nadeln aus. Sie schmelzen bei 156°. Eine Mischung derselben mit den goldgelb gefärbten Nädelchen des II. Versuches vom F.P. 152°, gibt keine Depression des F.P., der bei 155° gefunden wurde.

Ausbeute: 9 gr. (ca. 55% der Theorie)

0,1909 gr. der bei 115° getrockneten Substanz gaben:
0,4982 gr. $CO_2$ und 0,0961 gr. $H_2O$

$C_{16}H_{14}O_4$ . Berechnet: C = 71,10% H = 5,230%
Gefunden : C = 71,19% H = 5,628%

IV.

3 gr. Isovanillin und 2,6 gr. o-Oxyacetophenon werden in 50 ccm Alkohol aufgelöst, die lauwarme Lösung wird mit 50 ccm 50%iger Kalilauge versetzt und stark geschüttelt. Dann wird das Ganze auf dem Asbestteller unter Rückflusskühlung 2 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Man lässt abkühlen und säuert das mit Eis versetzte Reaktionsprodukt mit eisgekühlter, verdünnter Essigsäure an. Es fällt sofort ein dunkelgelber, feiner Niederschlag aus, der nach ca. 1 Stunde flockig zusammenballt und sich gut filtrieren lässt. Das Condensationsprodukt wird in Alkohol aufgelöst, mit Tierkohle gekocht und erkalten gelassen. Es scheiden sich dunkelorange gefärbte, kleine, feine Nädelchen aus, die den Schmelzpunkt 155° besitzen.

Eine Mischung derselben mit den goldgelben Nädelchen des II. Versuches ergab keine Depression des Schmelzpunktes, derselbe blieb bei 154°.

Ausbeute: 4 gr. (70% der Theorie)

### 2′-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon.

Gleiche Mengen entwässertes Natriumacetat und 2′-3-Dioxy-4-methoxy-chalkon werden in einem Kölbchen mit wenig Essigsäureanhydrid übergossen und ca. 4 Minuten lang gekocht. Dann versetzt man mit Wasser und schüttelt so lange, bis alles Acetanhydrid zerstört ist. Die halbfeste, gelbe, klebrige Masse wird öfters mit Aether und Ligroin in einer Kristallisierschale verrieben, und das Lösungsmittel lässt man freiwillig verdunsten. Die feste Masse wird in Alkohol aufgelöst, mit Tierkohle gekocht, und nach langem Stehen fällt ein körniger Niederschlag aus, der nochmals aus Alkohol umkristallisiert, in schönen goldgelben, harten Nadeln vom Schmelzpunkte 152° erhalten wird.

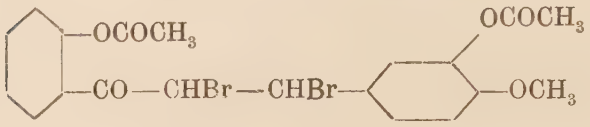
0,1557 gr. Substanz: 0,3872 gr. $CO_2$ und 0,0724 gr. $H_2O$
$C_{20}H_{18}O_6$ . Berechnet: C = 67,85% H = 5,203%
Gefunden : C = 67,77% H = 5,12 %

Da bei der Acetylierung des 2′-3-Dioxy-4-methoxy-chalkons nach C. Liebermann das Acetylprodukt nur sehr schwer in festem Zustande zu erhalten war, versuchte ich die Acetylierung nach Einhorn, indem ich 1 gr. des Chalkonderivates in 20 ccm Pyridin auflöste und mit 1,5 gr. Essigsäureanhydrid versetzte. Die Lösung liess ich 24 Stunden stehen und goss sie dann in 200 ccm 1%ige Essigsäure. Allein auch hier blieb das Acetylprodukt ölig.

Ich versuchte nun die Acetylierung in der Weise, dass ich 1 gr. des 2′-3-Dioxy-4-methoxy-chalkons in Essigsäureanhydrid löste, die Lösung abkühlte und mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzte. Sofort färbte sich die schwach gelbe Lösung rotbraun. Ich kochte die saure Lösung auf dem Asbestteller ganz kurze Zeit, liess abkühlen und versetzte sie mit Wasser.

Das 2′-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon schied sich als halbfeste Masse ab, welche nach 24-stündigem Stehen im Eisschranke fest wurde, sodass man sie im Mörser verreiben konnte. Das mit Wasser gründlich ausgewaschene Acetylprodukt kristallisierte ich aus Alkohol um und erhielt schöne, goldgelbe, harte Nadeln vom Schmelzpunkt 152°.

**2'-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon-dibromid.**




3,5 gr. (1 Mol) 2'-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon werden in 50 ccm Chloroform aufgelöst und mit 1,6 gr. (2 Atome) Brom in 10 ccm Chloroform langsam und unter fortwährendem Schütteln versetzt. Hierauf wird das Ganze noch 10 Minuten lang geschüttelt und dann in eine Kristallisierschale gegossen. Man leitet einen Luftstrom über die Lösung, das Chloroform verdunstet rasch, und das 2'-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon-dibromid bleibt als ölige Masse zurück. Diese Operation wird mit Chloroform, Aether, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin einige Male vorgenommen, und man erhält dann das 2'-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon-dibromid als weisse, körnige Masse, die am Tageslicht leicht gelb gefärbt wird.

Ich löste das Produkt in Chloroform auf, kochte die Lösung mit Tierkohle, versetzte das Filtrat mit Ligroin, und es schied sich das 2'-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon-dibromid in sehr schönen, schneeweissen Nädelchen vom Schmelzpunkte 132° ab.

0,1396 gr. Substanz: 0,2385 gr. $CO_2$ und 0,0470 gr. $H_2O$
$C_{20}H_{18}O_6Br_2$ . Berechnet: C = 46,70% H = 3,52%
Gefunden: C = 46,60% H = 3,76%

## Verseifung.

### des 2'-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon-dibromides.

*A. Mit 50%iger Kalilauge.*

2 gr. 2'-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon-dibromid werden in 10 ccm Alkohol aufgelöst, und die lauwarme Lösung wird langsam mit 10 ccm 50%iger Kalilauge unter Umschütteln versetzt. Sofort wird die gelbe Lösung tief dunkelrot. Nach 2 Stunden versetzt man sie mit wenig Wasser und giesst das Ganze in 500 ccm Eiswasser, das mit Essigsäure angesäuert ist. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der nach 2 bis 3 Stunden abfiltriert wird. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird auf Ton abgepresst, in Chloroform aufgelöst und mit Tierkohle gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich schöne, weiche, gelbe Nädelchen aus, die Chloroform als Kristallchloroform enthalten, denn beim Erhitzen im Trockenschranke auf 80° zerfallen sie in ein Pulver, das den Schmelzpunkt 169° besitzt. Löst man dieses in Benzol auf und versetzt die Lösung mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung, so kristallisieren beim Erkalten feine, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 169° aus, die sich beim Erhitzen auf 80° nicht verändern. Die Prüfung auf Halogen war negativ. Die Ausbeute ist sehr schlecht, da der grösste Teil in Chloroform als Harz zurückbleibt, das aus keinem Lösungsmittel kristallinisch erhalten werden kann.

In konzentrierter Schwefelsäure sind die gelben Nädelchen mit gelber Farbe löslich. Auch in verdünnten Alkalien lösen sie sich mit gelber Farbe leicht auf.

0,0904 gr. Substanz: 0,2370 gr. $CO_2$ und 0,0366 gr. $H_2O$
$C_{16}H_{12}O_4$. Berechnet: C = 71,62% H = 4,51%
Gefunden: C = 71,51% H = 4,53%

*B. Verseifung mit 8%iger Kalilauge in der Wärme.*

1 gr. 2'-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon-dibromid wird in 10 ccm Alkohol aufgelöst und lauwarm mit lauwarmer 8%iger Kalilauge in kleinen Anteilen unter Umschütteln versetzt. Die gelbe Lösung wird tiefrot, und nach 2-stündigem Stehen fällt beim

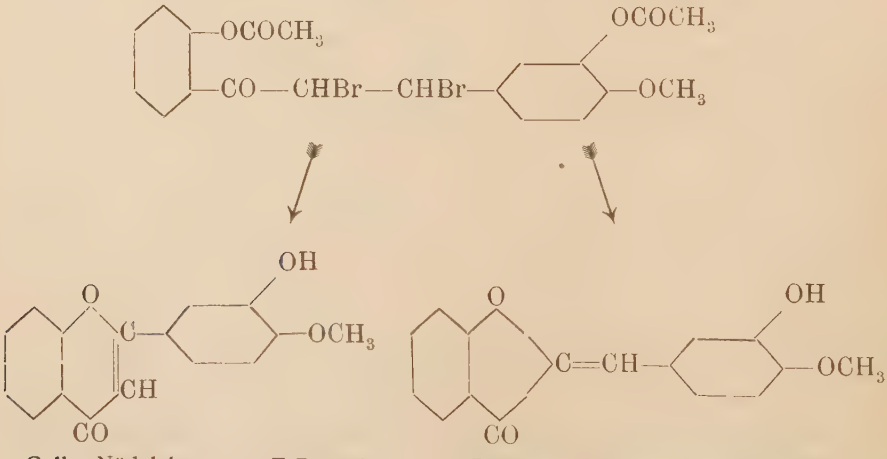
Ansäuern der mit Wasser verdünnten Lösung ein dunkelgelber, flockiger Niederschlag aus, der nach längerer Zeit filtriert, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert wird. Man erhält sehr schöne, weiche, gelbe Nädelchen, die nochmals aus Benzol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 169° besitzen und mit dem Verseifungsprodukte vom Versuch A identisch sind. Der Mischschmelzpunkt beider Verbindungen lag bei 168°.

Lässt man die Chloroform-Mutterlauge vollständig verdunsten, so bleibt ein dunkler Körper zurück, welcher aus konzentriertem Alkohol in sehr schönen, braunroten, zu Drusen vereinigten Prismen auskristallisiert, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe auflösen. Schmelzpunkt: 189°.

Bei dieser Verseifungsmethode entstand kein Harz. Die Ausbeute an den gelben und braunroten Kriställchen war ziemlich gut.

*C. Verseifung mit 8%iger Lauge in der Kälte.*

1 gr. 2'-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkondibromid wurde in 10 ccm Alkohol aufgelöst und kalt mit kalter 8%iger Kalilauge unter Umschütteln versetzt. Sofort wurde die gelbe Lösung unter leichter Erwärmung rot. Ich liess sie über Nacht stehen und behandelte sie dann wie oben. Auch hier erhielt ich neben gelben Kriställchen vom Schmelzpunkt 169°, rotbraune vom Schmelzpunkte 186°, die in Chloroform leicht löslich waren. Der Mischschmelzpunkt mit denen vom Versuch *B* vom F.P. 189°, war 187°.




Gelbe Nädelchen vom F.P. 169°

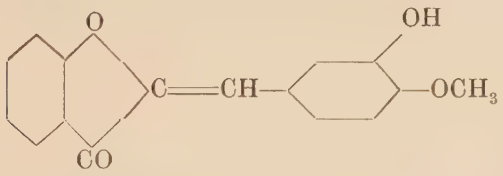
Rotbraune Prismen vom F.P 189°.

Um das 3′-4′-Dioxyflavon zu erhalten, kochte ich 0,5 gr. der gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 169°, (3′-Oxy-4′-methoxy-flavon), in einem Kölbchen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) 2 Stunden lang auf dem Asbestteller unter Rückflusskühlung. Ich liess die saure Lösung abkühlen, versetzte sie mit Wasser und Natriumbisulfit, filtrierte den Niederschlag ab und verrieb ihn so langé mit Natriumbisulfitlösung, bis er halogenfrei war.

Aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkristallisiert, erhielt ich warzenförmige, braungelbe Kriställchen, die den gleichen Schmelzpunkt (243°) hatten, wie das von J. Berstein, C. Fraschina und St. v. Kostanecki[1]) synthetisierte 3′-4′-Dioxyflavon.

Mit konzentrierter Schwefelsäure, sowie mit Kalilauge behandelt, zeigten sie die gleichen Farbenreaktionen, sodass an der Identität beider Körper nicht zu zweifeln ist.

**3′-Oxy-4′-methoxy-benzal-cumaranon.**




1,3 gr. (1 Mol) Cumaranon und 1,5 gr. (1 Mol) Isovanillin werden in 10 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und lauwarm mit 0,5 ccm reiner Salzsäure (D. 1,19) tropfenweise unter Schütteln versetzt. Die Temperatur der Lösung betrage immer 50 bis 60°. Man hält die Lösung noch 5 Minuten lang unter fortwährendem Umschütteln auf dieser Temperatur und lässt dann langsam abkühlen, wobei schöne, braunrote Prismen vom Schmelzpunkte 189° ausfallen, die identisch sind mit den bei der Verseifung des 2′-3-Diacetoxy-4-methoxy-chalkon-dibromides mit 8%iger Lauge erhaltenen Prismen vom Schmelzpunkte 189° und 186°.

Aus konzentriertem Alkohol umkristallisiert, erhält man kompakte Prismen von braunroter Farbe, aus verdünntem Alko-

[1]) Isaak Berstein, Synthese des 3′-4′-Dioxyflavons. Dissertation Bern. B. 38 (2180), 1905.

hol dagegen gelbbraune und aus ganz verdünntem Alkohol schmutzig-gelbe, harte Nädelchen, die alle denselben Schmelzpunkt besitzen. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. In konzentrierter Schwefelsäure sind sie mit orangeroter Farbe löslich. Beim Verreiben im Mörser verwandeln sich alle auf verschiedene Weise gewonnenen Kriställchen in ein schmutzig-gelbes Pulver.

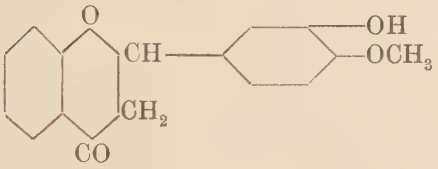
0,2020 gr. Substanz: 0,5303 gr. $CO_2$ und 0,0782 gr. $H_2O$
$C_{16}H_{12}O_4$ Berechnet: C = 71,62% H = 4,51%
Gefunden: C = 71,52% H = 4,33%

### 3'-Acetoxy-4'-methoxy-benzal-cumaranon.

Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in sehr schönen, weichen, langen Nädelchen vom Schmelzpunkte 148 bis 149°

0,1490 gr. Substanz: 0,3798 gr. $CO_2$ und 0,0604 gr. $H_2O$
$C_{18}H_{14}O_5$ Berechnet: C = 69,67% H = 4,52%
Gefunden: C = 69,51% H = 4,53%

## Versuche zur Darstellung des 3'-Oxy-4'-methoxy-flavanons.




I.

1,3 gr. o-Oxyacetophenon (1 Mol) und 1,5 gr. Isovanillin (1 Mol) wurden in 10 ccm absolutem Alkohol aufgelöst. Die auf 60° erwärmte Lösung wurde tropfenweise unter Umschütteln mit 1 ccm reiner Salzsäure (D. 1,19) versetzt und 10 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten. Beim Abkühlen fielen schöne, grünlich-weisse Kristalle aus, die bei 117° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Isovanillin (117°) zeigte keine Depression. Es lag also unverändertes Ausgangsmaterial vor.

Auch 4-stündiges oder noch längeres Erhitzen war erfolglos.

II.

Einstündiges Erhitzen molekularer Mengen der Komponenten mit 1,5%iger Natronlauge führte auch zu keinem Ziele.

Bei 4- oder 15-stündigem Kochen erhielt ich das Chalkonderivat in ca. 20%iger Ausbeute.

III.

E. Brennecke[1]) synthetisierte das 6-3'-Dimethoxy-2'-oxyflavanon, indem er das 2-2'-Dioxy-3-5'-dimethoxy-chalkon in heisser Natronlauge auflöste und die schwach siedende Lösung bis nahe an die Grenze des Farbenumschlages mit verdünnter Salzsäure versetzte.

Ich löste 1 gr. 2'-3-Dioxy-4-methoxy-chalkon in 50 ccm 1,5%iger Natronlauge auf, kochte die Lösung 15 Stunden lang auf dem Asbestteller unter Rückflusskühlung und versetzte sie

[1]) E. Brennecke. Synthese des 6-3'-Dimethoxy-2'-oxy-flavanons. Dissertation Bern 1927.

kochend tropfenweise bis zur schwach sauren Reaktion mit Salzsäure. Die Lösung wurde sofort trübe, und beim Erkalten schied sich eine ölige Masse aus, aus welcher durch Wasserdampfdestillation o-Oxyacetophenon erhalten wurde. Das Chalkonderivat war also in seine Komponenten gespalten worden.

Ich wiederholte diesen Versuch, indem ich diesmal die alkalische Lösung nur zum Sieden brachte und sofort mit 1,5%iger Salzsäure ansäuerte. Auch hier wurde das Chalkonderivat zum Teil in seine Komponenten gespalten, der Flavanonkörper dagegen bildete sich nicht.

## IV.

St. v. Kostanecki und W. Szabranski[1]) hatten das Flavanon synthetisiert, indem sie eine Lösung des 2'-Oxychalkons (2 gr.) in 100 ccm Alkohol mit verdünnter Salzsäure (10 gr. HCl und 25 gr. $H_2O$) versetzten und 24 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erhitzten.

Bei 24-stündigem Kochen unter diesen Bedingungen hatte sich aber mein 2'-3-Dioxy-4-methoxychalkon nur sehr wenig verändert und es gelang mir nicht, den Flavanonkörper in nennenswerter Menge zu erhalten.

Nach 48-stündigem Kochen wurde die Lösung tief dunkelrot, und beim Abkühlen erhielt ich neben dem Chalkonderivat auch fast weisse Nädelchen vom Schmelpunkte 117 bis 125°, die ich nicht reinigen konnte, da die Ausbeute zu gering war.

Folgender Versuch war jedoch erfolgreich, als ich die Methode von J. Berstein, C. Fraschina und St. v. Kostanecki[2]) anwandte.

Eine kochende, alkoholische Lösung von 6 gr. 2'-3-Dioxy-4-methoxy-chalkon wird mit 90 ccm reiner Salzsäure (D. 1,19) versetzt und unter zeitweiligem Schütteln bis zur Trübung auf dem Drahtnetze gekocht, worauf zur trüben Lösung Alkohol gegeben und wieder bis zur Trübung gekocht wird.

Diese Operation wiederholte ich solange, bis die Lösung

---

[1]) Synthese des Flavanons. St. v. Kostanecki und W. Szabranski Ber. **37**. 2634.

[2]) Ber. **38**. 2179 (1905).

eine tief dunkelrote Farbe angenommen hatte. Hierauf wurde das Ganze 2 bis 3 Stunden lang sich selbst überlassen und dann mit 1 Liter Wasser versetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich ein dunkelgrüner Niederschlag aus, welcher filtriert und auf Ton abgepresst wird.

Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich schneeweisse Nädelchen, die bei 132° schmolzen. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sie sich rot und geben eine orangerot gefärbte Lösung. Gibt man zu einer alkoholischen Lösung dieser Nädelchen 2 bis 3 Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Lösung gelb, und gelbe Flocken des Natriumsalzes des Flavanonkörpers fallen aus. Die Ausbeute war gut.

5,110 mgr. Substanz: 13,330 mgr. $CO_2$ und 2,35 mgr. $H_2O$
$C_{16}H_{14}O_4$ . Berechnet: C = 71,11% H = 5,108%
Gefunden: C = 71,11% H = 5,18 %

V.

Als ich 2 gr. 2'-3-Dioxy-4-methoxy-chalkon in 20 ccm Alkohol auflöste, die lauwarme Lösung mit 200 ccm 1,5%iger Natronlauge versetzte und das Ganze acht Wochen lang sich selbst überliess, erhielt ich nach dem Ansäuern mit Essigsäure einen hellgelben Niederschlag, der abfiltriert und auf Ton abgepresst wurde. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich neben viel unverändertem Chalkon das Flavanonprodukt in ca. 20%iger Ausbeute.

### 3'-4'-Dimethoxy-flavanon[1]).

Ich versuchte die Methylierung, indem ich 2 gr. 3'-Oxy-4'-methoxy-flavanon (1 Mol) in möglichst wenig Methylalkohol auflöste, heiss mit 2,5 Mol 30%iger Kalilauge versetzte und zur warmen, alkalischen Lösung rasch in kleinen Anteilen 3 Mol Dimethylsulfat hinzugab.

Es wurde das 3'-Oxy-4'-methoxy-flavanon glatt zum 2'-3-Dioxy-4-methoxy-chalkon aufgespalten.

[1]) Ber. 38. 2179 (1905).

Ich löste 2 gr. 3'-Oxy-4'-methoxy-flavanon in 50 ccm 10%iger Kalilauge in der Kälte auf und versetzte die kalte Lösung tropfenweise mit 1 gr. Dimethylsulfat. Aber auch hier wurde das 3'-Oxy-4'-methoxy-flavanon glatt zum Chalkonprodukte aufgespalten.

Erst bei der Methylierung mittels Diazomethan in einer Lösung von Chloroform-Aether erhielt ich weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 123°.

Beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure färbten sie sich rot und gaben eine orangerot gefärbte Lösung. Das methylierte Produkt ist identisch mit dem 3'-4'-Dimethoxy-flavanon von J. Berstein, C. Fraschina und St. v. Kostanecki[1]).

### 3'-Acetoxy-4'-methoxy-flavanon.

Gleiche Mengen des Flavanonkörpers und entwässertes Natriumacetat wurden in einem Kölbchen mit wenig Essigsäureanhydrid übergossen und 5 Minuten lang gekocht. Dann versetzt man mit Wasser, schüttelt, und nach kurzer Zeit wird das zuerst ölig abgeschiedene Acetylprodukt fest. Es wird im Mörser mit Wasser verrieben, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert.

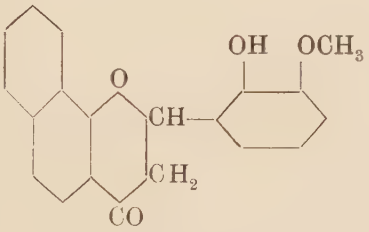
Man erhält sehr schöne, schneeweisse, derbe Prismen vom Schmelzpunkte 138°.

Der Mischschmelzpunkt des Flavanonkörpers mit dem Acetylprodukte liegt bei 118°.

5,100 mgr. Substanz: 12,965 mgr. $CO_2$ und 2,21 mgr. $H_2O$
$C_{18}H_{16}O_5$ Berechnet: C = 69,23% H = 5,12%
Gefunden: C = 69,33% H = 4,81%

[1]) Ber. 38. 2179 (1903).

E. Beyer[1]) hatte durch Kondensation molekularer Mengen von 2-Aceto-1-naphtol und o-Vanillin mit 60%iger Kalilauge in alkoholischer Lösung das Chalkonderivat und einen 2. Körper erhalten, das




2'-Oxy-3'-methoxy-naphto-flavanon.

Ich wollte dieses nach einem der bekannten Verfahren, entweder nach A. Löwenbein[2]), oder nach St. v. Kostanecki, Levi und Tambor[3]) in den Flavonkörper überführen.

Das Verfahren von A. Löwenbein, kurzes Kochen einer benzolischen Lösung des 2'-Oxy-3'-methoxy-naphto-flavanons mit Phosphorpentachlorid, versagte hier vollständig.

Ich versuchte es zu methylieren, und der einfachste Weg schien mir mit Hilfe des heute nach dem Verfahren von Staudinger und Kupfer[4]) leicht zugänglichen Diazomethans gegeben.

Verschiedene Versuche, Behandeln einer ätherischen Lösung des Flavanonderivates mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan, oder Einleiten von Diazomethan in die ätherische Lösung des Oxyflavanons misslangen vollständig, trotzdem ich nach 12-stündigem Stehen bei allen Versuchen in der Oxyflavanonlösung Diazomethan nachweisen konnte.

Diese Tatsache, dass selbst Diazomethan versagen kann, wurde auch von H. Fischer und Lammatsch[5]), die vergeblich

---

[1]) E. Beyer. Studien in der Gruppe der Naphtoflavone. Dissertation Bern 1916.

[2]) Ber. **57.** (1924) 1515.

[3]) Ber. **32.** (1899) 326.

[4]) Ber. **45.** (1912) 505.

[5]) H. Fischer und Lammatsch. Synthese der Opso- und Hämopyrrolcarbonsäure. Annalen, **462** (1928) 247.

versucht hatten, die Opsopyrrolcarbonsäure mit methylalkoholischer Salzsäure, Dimethylsulfat oder Diazomethan zu verestern, beobachtet.

Ich versuchte das Oxyflavanon mit Methyljodid und Alkali zu methylieren und kochte 5 gr. (1 Mol) 2'-Oxy-3'-methoxy-7-8-benzoloflavanon, gelöst in 50 ccm Methylalkohol, mit 2,19 gr. (2,5 Mol) in Methanol gelöstem Aetzkali und 6,6 gr. (3 Mol) Methyljodid 10 Tage lang auf dem Wasserbade. Hierauf wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und in den Eisschrank gestellt; ein langsam erstarrendes Oel schied sich ab. Den festen Körper digerierte ich mit methylalkoholischem Kali, wobei ein Teil in Lösung ging und mit verdünnter Essigsäure ausgefällt wurde. Diesen löslichen Teil kristallisierte ich aus Aceton um und erhielt gelbe Kriställchen, die den gleichen Schmelzpunkt (97°) hatten, wie der Flavanonkörper.

Der grösste Teil des in methylalkoholischem Kali unlöslichen Anteiles wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei sich im Destillate weisse Blättchen ausschieden, welche aus verdünntem Alkohol in weissen Tafeln vom Schmelzpunkte 49° kristallisierten.

Etwas vom unlöslichen Teil wurde nicht mit Wasserdampf behandelt, sondern direkt mehrmals aus Ligroin umkristallisiert, wobei ich ebenfalls weisse Tafeln vom F.P. 49° erhielt, die, wie wie auch die mit Wasserdampf flüchtigen Blättchen, der Methyläther des 2-Aceto-1-naphtols waren.

Der Mischschmelzpunkt mit letzterem betrug 49,5°

0,1568 gr. Substanz: 0,4480 gr. $CO_2$ und 0,0860 gr. $H_2O$.
$C_{13}H_{12}O_2$ Berechnet: C = 78,00% H = 6,00%
Gefunden: C = 77,94% H = 6,13%

Dass Flavanonkörper beim Kochen mit Alkali in Chalkone aufgespalten werden, zeigte schon Nitkowski[1]), indem er das 2-4'-Dimethoxyflavanon durch 1-stündiges Kochen mit Natriumalkoholat in das 2'-Oxy-5'-4-dimethoxy-chalkon überführte. Auch

[1]) St. Nitkowski. Synthese des Fisetins. Dissertation Bern 1907.

in jüngster Zeit gelang die Aufspaltung von Flavanonkörpern in Chalkone, indem Y. Asahina, J. Shinoda und M. Inubuse[1]) bei der Methylierung des 5-4'-Dioxy-7-methoxy-flavanons (Sakuranetin) mit Dimethylsulfat das 4-2'-4'-6'-Tetramethoxy-chalkon und aus dem 7-Oxyflavanon das 2'-Oxy-4'-methoxychalkon erhielten.

Als ich das 3'-Oxy-4'-methoxy-flavanon[2]) mit Dimethylsulfat und Alkali methylierte, bekam auch ich statt des erwarteten Dimetyläthers das 2'-3-Dioxy-4-methoxy-chalkon.

Die Spaltung eines Flavanonkörpers in seine Kompenenten wurde meines Wissens bisher nicht beobachtet.

Ich versuchte den Flavanonkörper in der Siedehitze in üblicher Weise mit Dimethylsulfat und Alkali zu methylieren und behandelte das alkalisch reagierende Gemisch mit Wasserdampf, wobei ich wiederum den Methyläther des 2-Aceto-1-naphtols vom Schmelzpunkte 49-50° erhielt.

0,1470 gr. Substanz: 0,4186 gr. $CO_2$ und 0,0790 gr. $H_2O$
$C_{13}H_{12}O_2$ Berechnet: C = 78,00% H = 6,00%
Gefunden: C = 77,69% H = 6,01%

Versuche, das Oxyflavanon mit Methyljodid und Alkali im Bombenrohr durch 4-stündiges Erhitzen auf 160°, oder mit Methyljodid und Silberoxyd zu methylieren, führten zu keinem Erfolge.

[1]) Centralblatt. 1928. II. 49.
[2]) Siehe diese Dissertation, Seite 27.

### p-Nitrophenylhydrazon des Methyläthers des 2-Aceto-1-naphtols.

Zur Charakterisierung des Methyläthers des 2-Aceto-1-naphtols stellte ich das p-Nitrophenylhydrazon desselben dar, indem ich nach F. Schattner[1]) 1 Mol des Aethers mit 1 Mol p-Nitrophenylhdrazin in alkoholischer Lösung 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzte, die Lösung mit Wasser versetzte, den ausfallenden, gelben Niederschlag filtrierte und aus Alkohol umkristallisierte.

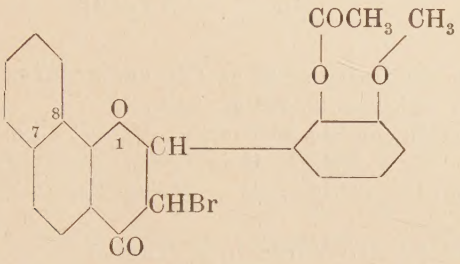
Ich erhielt braunrote Nädelchen vom Schmelzpunkte 179 bis 180°

0,1546 gr. Substanz: 0,3871 gr. $CO_2$ und 0,0712 gr. $H_2O$
0,1362 gr. Substanz: 15 ccm $N_2$ bei 19° und 720,4 mm.
$C_{19}H_{17}O_3N_3$ Berechnet: C = 68,10%, H = 5,10%, N = 12,5%
Gefunden: C = 68,31%, H = 5,15%, N = 12,23%

[1]) Fred Schattner. Zur Kenntnis der Indogenide. Dissertation Bern 1919.

## Bromierungsversuche des 2'-Acetoxy-3'-methoxy-7-8-benzolo-flavanons.

Wegen der Unmöglichkeit, das Flavanonderivat zu methylieren, versuchte ich die Darstellung des




**2'-Acetoxy-3'-methoxy-7-8-benzolo-monobrom-flavanons,** um durch Abspaltung von HBr zum 2'-Oxy-3'-methoxy-7-8-benzolo-flavon zu gelangen.

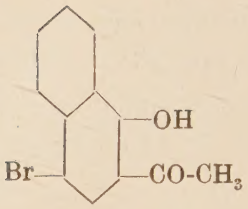
3,6 gr. (1 Mol) des bereits von E. Beyer[1]) dargestellten 2'-Acetoxy-3'-methoxy-7-8-benzolo-flavanons wurden in wenig Chloroform aufgelöst und mit 1,6 gr. (2 Atome) Brom in Chloroform unter Kühlung versetzt. Bald entwickelten sich Bromwasserstoffdämpfe. Nach 6-stündigem Stehen in mit Eis versetztem Wasser war die Bromwasserstoffentwicklung beendet. Das Chloroform liess ich freiwillig verdunsten und erhielt eine gelbbraune, harte Masse, die ich der Wasserdampfdestillation unterwarf. Der grösste Teil war flüchtig, im Kolben blieb nur wenig Harz zurück.

Durch mehrfaches Umkristallisieren des flüchtigen Anteiles, gelblich-weisse Flocken, aus Alkohol, gelang es mir, 2 Körper zu isolieren und zwar weiche, hellgelbe Nädelchen vom F.P. 97°, die 2'-Oxy-3'-methoxy-7-8-benzolo-flavanon (F.P. 97°) waren, sowie harte, hellgelbe, in Methylalkohol schwerer lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkte 129°.

Ich behandelte diese bromhaltigen Nädelchen mit heisser 50%iger Natronlauge, doch blieben sie unverändert; es muss das Brom in den Kern eingetreten sein.

---

[1]) Ernst Beyer. Studien in der Gruppe der Naphtoflavone. Dissertation Bern 1916.




0,1950 gr. Substanz: 0,3888 gr. $CO_2$ und 0,0667 gr. $H_2O$
0,1820 gr. Substanz: 0,1288 gr. AgBr.
Berechnet für Monobrom-2-aceto-1-naphtol: $C_{12}H_9O_2Br$.
C = 54,34%, H = 3,40%, Br. 30,18%
Gefunden: C = 54,38%, H = 3,80%, Br. 30,12%

Ich wiederholte den Versuch, indem ich mit 4 Atomen Brom bromierte und nach beendeter Reaktion das feste Produkt ebenfalls der Wasserdampfdestillation unterwarf. Bis auf wenig Harz ging alles über. Ich konnte aus dem flüchtigen Anteile neben viel Monobrom-2-aceto-1-naphtol vom Schmelzpunkte 129° einen in Methylalkohol fast unlöslichen Körper isolieren, der in schönen, harten, hellgelben Nädelchen kristallisierte, bei 145° schmolz, und durch heisses Alkali nicht verändert wurde.

Nach der Analyse zu schliessen, kann er ein zweifach gebromtes 2'-Aceto-1-naphtol sein.

0,1620 gr. Substanz: 0,2496 gr. $CO_2$ und 0,0365 gr. $H_2O$
Berechnet für Dibrom-2-aceto-1-naphtol: $C_{12}H_8O_2Br_2$.
C = 41,88%, H = 2,34%
Gefunden: C = 42,02%, H = 2,50%

Durch die bei der Bromierung entwickelte Bromwasserstoffsäure war bei beiden Versuchen das Flavanonderivat in seine Komponenten aufgespalten worden.

## Curriculum vitae.

Geboren in Altdorf, am 1. Januar 1899 als 5. Sohn des Ständerates Dr. Franz Muheim, besuchte ich die Volksschule, sowie das Gymnasium Karl Borromäus in Altdorf. Nach Absolvierung der humanistischen Matura im Jahre 1919 studierte ich an den Universitäten Fribourg, Innsbruck, Wien, Würzburg und Bern, in welch letzterem Orte ich meine Studien mit der vorliegenden Dissertation abschloss.